

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01127028  
PUBLICATION DATE : 19-05-89

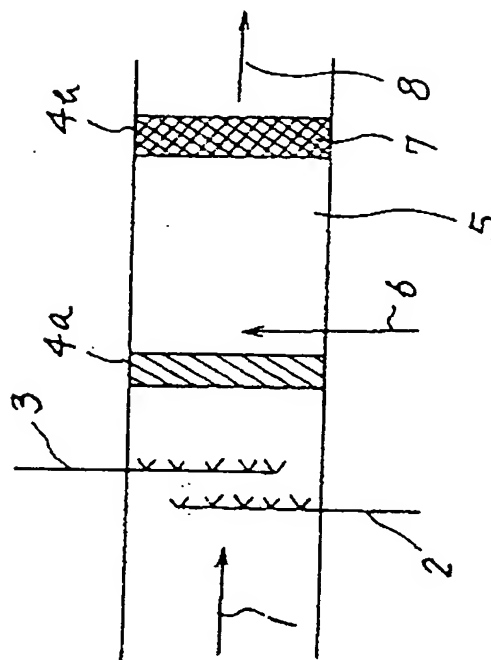
APPLICATION DATE : 11-11-87  
APPLICATION NUMBER : 62283030

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : TAKEDA KAZUHIRO;

INT.CL. : B01D 53/34 B01D 53/36

TITLE : APPARATUS FOR DENITRIDATION OF COMBUSTION EXHAUST GAS



ABSTRACT : PURPOSE: To efficiently denitrify, by separating with a multitude of porous partitions; carrying an oxidation catalyst in a down-stream part of the partitions; and placing a denitridation reaction part kept the inside at 450~900°C; and installing means of injection of  $\text{NH}_3$  and an reductive material in the up-stream part of the reaction part.

CONSTITUTION:  $\text{NH}_3$  and a reductive gas such as  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  are injected from a line 2 and a line 3, respectively, to an exhaust gas in a combustion exhaust gas line 1 in a low temp. range (150~350°C), and then the resulting gas mixture is introduced into a denitridation reaction part kept at 450~900°C, and  $\text{NO}_x$  in the gas is reduced to  $\text{N}_2$ . After then, remaining reductive material is oxidized by an oxidation catalyst 7 carried by a down-stream part of a porous partition 4a and exhausted as  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  from clean gas flowing line 8.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-127028

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>B 01 D 53/34  
53/36

識別記号

1 2 9

庁内整理番号

B-8516-4D  
E-8516-4D

⑭ 公開 平成1年(1989)5月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 燃焼排ガスの脱硝装置

⑯ 特 願 昭62-283030

⑰ 出 願 昭62(1987)11月11日

⑱ 発 明 者 村 上 信 明 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎  
研究所内⑲ 発 明 者 竹 田 一 弘 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎  
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 坂 間 暁 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃焼排ガスの脱硝装置

## 2. 特許請求の範囲

燃焼排ガス中の窒素酸化物をアンモニアと還元性物質の存在下無触媒脱硝方法により除去する脱硝装置が、複数の多孔質隔壁で仕切られその内部温度が450℃～900℃に保たれた脱硝反応部と、上記脱硝反応部の燃焼排ガス流れ上流の低温領域に配置されたアンモニア注入手段と、同低温領域に配置された還元性物質注入手段とを備え、かつ上記脱硝反応部の下流側多孔質隔壁が還元性物質の酸化触媒を担持していることを特徴とする燃焼排ガスの脱硝装置。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はボイラ、ディーゼル、ガスタービン、金属加熱炉、各種産業廃棄物焼却炉等の燃焼機器から排出される排ガス中の窒素酸化物を除去

する脱硝装置に関する。

〔従来の技術〕

従来から燃焼排ガス中の窒素酸化物の低減の方法はNH<sub>3</sub>を還元剤とする触媒脱硝法が一般的である。NH<sub>3</sub>を還元剤とするが触媒を用いずに高温(850～1050℃)で排ガス中の窒素酸化物を除去するいわゆる無触媒脱硝法は問題が多く、いくつかの小型プラントで用いられているに過ぎない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の脱硝装置には次のような問題点がある。

触媒脱硝は、脱硝効率が高いが脱硝触媒、NH<sub>3</sub>注入装置を含む脱硝プラントのコストが高く、触媒には経時劣化が伴うため定期的な取り替えが必要でメンテナンス費用を要する。

一方無触媒脱硝は簡易な装置構成で処理することができ触媒脱硝に比べ装置費は廉価であるが、窒素酸化物の低減に有効な温度域がかなり狭く限られる(800～1200℃の温度で有

## 特開平1-127028(2)

効だが、最適な温度域は850～1050℃程度と狭いため、実際の排ガスでは脱硝反応に必要な時間が充分にとれないという欠点がある。

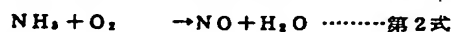
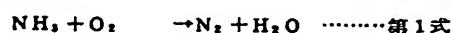
また、高温部でNH<sub>3</sub>を投入するため、排ガスと混合する迄に相当量のNH<sub>3</sub>が有効に働くことなく分解してしまい、等のため、十分な脱硝効果が得られない。

上記従来技術の欠点を克服する方法として、本発明者らは、排ガス流れ中に複数の多孔性隔壁を設置し、多孔性隔壁によつて仕切られた区間の排ガス温度を600～1200℃に保持し、そこでNH<sub>3</sub>を還元剤とする無触媒脱硝反応を生起させる脱硝装置を提案した。(特願昭62-210267号)

これは簡易かつ効率的な装置であるが、対象排ガスの温度が200～450℃と低い場合は、これを反応に適する温度の600～1200℃の高温にまで上昇させることが困難な場合がある。

本発明の装置ではNH<sub>3</sub>の注入手段を低温域に設け、NH<sub>3</sub>を排ガスの低温域(500℃以下)に注入するので、従来の無触媒脱硝法の欠点であつた排ガスとの混合までの損失NH<sub>3</sub>がほとんどなくなる。

NH<sub>3</sub>の注入温度が高すぎると排ガスとの充分な混合が行なわれる前に次の第1式および第2式の反応



により添加NH<sub>3</sub>の消耗および逆にNO<sub>x</sub>の発生を惹起し好ましくない。したがつてNH<sub>3</sub>の添加温度は500℃以下が適している。

還元性物質の注入手段もNH<sub>3</sub>と同様添加還元性物質の消耗を抑制するために同様の低温域に設ける。

NH<sub>3</sub>の注入手段と還元性物質の注入手段とを設けた個所の下流に多孔質隔壁で仕切つた脱硝反応部を設ける。この多孔質隔壁(通常気孔率

本発明はかかる現状に鑑みなされたもので、簡易な装置構成でかつ低温においても高い脱硝率で燃焼排ガス中の窒素酸化物を除去することができ、かつNH<sub>3</sub>の分解損失の少ない燃焼排ガスの脱硝装置を提供することを目的としたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は燃焼排ガス中の窒素酸化物をアンモニアと還元性物質の存在下無触媒脱硝方法により除去する脱硝装置が、複数の多孔質隔壁で仕切られその内部温度が450℃～900℃に保たれた脱硝反応部と、上記脱硝反応部の燃焼排ガス流れ上流の低温域に配置されたアンモニア注入手段と、同低温域に配置された還元性物質注入手段とを備え、かつ上記脱硝反応部の下流側多孔質隔壁が還元性物質の酸化触媒を担持していることを特徴とする燃焼排ガスの脱硝装置を提案するものである。

〔作用〕

0.6～0.98)は流通するガス体の有する顕熱を極めて有効に輻射熱に変換することが可能であり、これを用いれば熱を殆ど損失することなく多孔質隔壁で仕切られた脱硝反応部の内部を高温に維持することができる。なお多孔質隔壁の気孔率が大きいと、輻射熱への変換効率が低下し、また余りに気孔率が小さいと排ガス流れの圧損上昇の原因となるため気孔率には適当な範囲がある。また多孔質隔壁の板厚が厚くなれば輻射熱への変換効率は上がるが、圧損も上昇するので、これにも適当な範囲がある。以上気孔率、圧損とも実機の条件により適宜選定される。

また、本発明の装置では脱硝反応部の上流の低温域にNH<sub>3</sub>と還元性物質(CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 灯油, 軽油, 重油等の炭化水素類)の注入手段を設け脱硝反応部において無触媒脱硝反応の場還元性物質を共存させることによりNO<sub>x</sub>のN<sub>2</sub>への還元反応を促進させNO<sub>x</sub>の還元反応温

## 特開平1-127028 (3)

度を従来の600～1200℃から450～900℃に低下させる。なお、脱硝反応部の温度が450℃未満あるいは900℃を超えた温度範囲では脱硝率が低く充分でない。

排ガス中の $\text{NO}_x$ は低温度(450～900℃)で第3式により $\text{N}_2$ に還元され無公害化される。



脱硝反応部で残存した還元性物質が大気中にそのまま放出されることは好ましくなく、これを防ぐために多孔質隔壁が触媒担体としても利用可能なことに着目し、多孔質隔壁に $\text{LaCoO}_3$ 、 $\text{LaMnO}_3$ などのヘブスカイト酸化物あるいは $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ などの貴金属の酸化触媒を担持させ、還元性物質を $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ に酸化して清浄化した後大気中に放出する。

## 〔実施例〕

第1図により本発明の一実施例の脱硝装置について説明する。

第1図において、1は燃焼排ガスライン、2

は燃焼排ガスライン1の低温度域(150～350℃)に設置された $\text{NH}_3$ 供給ライン、3は同じく燃焼排ガスライン1の低温度域に設置された還元性物質供給ライン、4a、4bは気孔率0.6～0.9のセラミックス製の多孔質隔壁、5は多孔質隔壁4a、4bによつて仕切られ内部温度が450～900℃に保たれた脱硝反応部、6は脱硝反応部5に設けられた補助的熱源である燃料/空気供給ラインであり、図示しない燃料調節弁により燃料の量が加減され上記温度が保たれる。7は脱硝反応部5の下流側多孔質隔壁4bに担持された酸化触媒、8は脱硝反応部5の下流の清浄排ガス流出ラインである。

このような構成の脱硝装置において、燃焼排ガスライン1中の燃焼排ガスにアンモニア供給ライン2から $\text{NH}_3$ を、還元性物質供給ライン3から $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 等の還元性物質が供給され、これらの混合ガスは多孔質隔壁4aを通過して、燃料/空気供給ライン6から供給された燃料の

燃焼熱によつて脱硝反応に必要な温度である450～900℃に保たれた脱硝反応部5に導入され、燃焼排ガス中の窒素酸化物は $\text{NH}_3$ と還元性物質との反応により窒素に還元される。その後、残存する還元性物質は酸化触媒7上で酸化され $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ に変化する。このようにして清浄となつた燃焼排ガスは清浄排ガス流出ライン8から系外に排出される。

なお、対象とする燃焼排ガスは例えば通常の発電用ボイラの場合、 $\text{NO}=30\sim300\text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2=0.5\sim5\%$ 、ディーゼル機関の場合 $\text{NO}=500\sim2000\text{ ppm}$ 、 $\text{O}_2=7\sim15\%$ を含む。この排ガスの適当な温度域(常温～500℃、設置位置との関係上、150～350℃程度が一般的である。)に $\text{NO}$ の還元剤である $\text{NH}_3$ と、還元促進剤である、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ あるいは重油、軽油、灯油等の還元性物質を添加する。

$\text{NH}_3$ はガス状のものを単独で注入してもよいし、あるいは燃焼排ガスまたは水蒸気などを搬

送媒体として用いてもよい。勿論、水溶液の形で排ガス中に噴霧してもよい。

なお、多孔質隔壁としては気孔率0.6～0.9のセラミックス製の例を挙げたがその他、アルミナ製、ジルコニア製などが挙げられ、ガスは通過するが通過するガスの顕熱を有効に輻射熱に変換することができる機能を有するものであれば任意の材質および形状のものが使用される。また、補助熱源としては燃料の燃焼の例を挙げたが、高温の燃焼排ガスや電気発熱式のヒータなどを用いてもよい。

また還元性物質の酸化触媒としては $\text{LaCoO}_3$ 、その他 $\text{LaMnO}_3$ などのヘブスカイト酸化物あるいは $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ などの貴金属が使用される。

## 〔実験例〕

第1図に示した脱硝装置の題様の実験装置を試作し、ボンベからの模擬ガスを用いて実験室試験を実施した。なお、ガス流量は $2.0\text{ Nl/分}$ であり、反応部温度は少量のプロパンガスの燃

特開平1-127028 (4)

焼によつて制御した。また、触媒としては  $\text{LaCoO}_3$  を用いた。

その試験結果を第1表に示す。試験結果から本実施例の装置によれば、低い温度で、かつ還元性物質の排出が殆どなく、 $\text{NO}_x$  の効率的な低減が可能であることが確められた。以下余白

	入口ガス成分 (英 N <sub>2</sub> )	添加剤		反応部温度 (℃)	出口ガス組成		
		NH <sub>3</sub> (ppm)	還元剤 (ppm)		NO (ppm)	脱硝率 (%)	残留還元剤
*比較例1	430	500	0	950	48	89	—
" 2	430	500	0	630	427	1.0	—
" 3	430	500	CH <sub>4</sub> 1300	950	410	5.0	CH <sub>4</sub> 0ppm CO 0ppm
実施例1	430	500	H <sub>2</sub> 1300	630	64	85	H <sub>2</sub> 0 ppm
" 2	430	500	CO 1300	630	78	82	CO 2.1ppm
" 3	430	500	CH <sub>4</sub> 1300	630	67	84	CH <sub>4</sub> 0ppm CO 1.2ppm
" 4	430	500	CH <sub>4</sub> 1300	480	180	58	CH <sub>4</sub> 0ppm CO 28ppm

本実施例の装置によれば燃焼排ガス中の  $\text{NO}_x$  を低温でも効果的に除去することができ還元性物質の排出も少ない。

〔発明の効果〕

以上詳述したように本発明の脱硝装置によれば簡易な装置構成で燃焼排ガス中の  $\text{NO}_x$  を効果的に低減することが可能であり、かつ、 $\text{NH}_3$  も有効に利用することができしかも排ガス温度の低い部分に設置することができるので、新設のみならず、既存の設備にも適用することができ工業的に極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の脱硝装置の説明図である。

1…燃焼排ガスライン、2… $\text{NH}_3$  供給ライン  
3…還元性物質供給ライン、4 a、4 b…多孔質隔壁、5…燃料／空気供給ライン、6…脱硝反応部、7…酸化触媒、8…清浄排ガス流出ライン。

第1図

